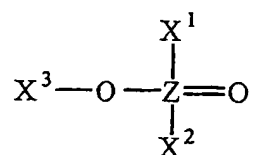


Claim:

A 2-stage process for producing high-molecular polyesters by (1) ester-exchange reaction of a mixture containing a dialkyl ester of an aromatic dicarboxylic acid and a divalent alcohol and (2) the subsequent polycondensation reaction of the formed bis(divalent alcohol) ester of the aromatic dicarboxylic acid, wherein the 2-stage reactions are carried out in the presence of a catalyst consisting of a mixture of a weakly acidic anion-containing metal salt including an oxide thereof and a compound represented by the formula:

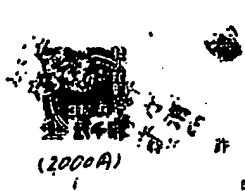


wherein  $\text{X}^1$  is  $-\text{R}$  or  $-\text{OR}$ ,  $\text{X}^2$  is  $\text{R}$ ,  $\text{X}^3$  is  $\text{H}$  or  $\text{R}$ , and  $\text{R}$  is a monovalent hydrocarbon group or a substituted derivative of the hydrocarbon group, and  $\text{Z}$  is an element in the group V8 having a larger atomic number than 7.

### **Examples 20-22**

Polymers of examples 20-22 were synthesized by using metal catalysts and phosphorus compounds. Time for completion of the trans-esterification of each example was varied with each other and the time was listed in Table below. In each example, 0.5% of titanium dioxide was added as matting agent.

Example No.	phosphorus compound	metal compound	amount of metal compound based on DMT (%)	moles of phosphorus compound per 1 mol of metal compound	E.I.(time of trans-esterification) (min)	IV
20	Me <sub>2</sub> P(O)OH	Al(acac) <sub>3</sub>	0.036	3	1080	0.72
21	(EtO)2P(O)Et	La(Ac)3	0.022	3	120	0.73
22	(EtO)2P(O)Et	Cd(Ac) <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O	0.023	2	150	0.80



**優先権主張**  
 出 発 国 英 国  
 出 願 日 1970年4月22日

① 特願昭 46-25770    ② 特開昭 46-5395

③ 公開昭 46.(1971) 1129

審査請求 無

④ 日本国特許庁

**⑤ 公開特許公報**

特許庁長官 佐々木 孝 殿

1. 発 明 の 名 称

ポリエステル類の製造法

2. 発 明 者

住 所 英属ロータリー州ヘロゲート、バーン  
 プリツ、スプリング・レイン 43番、  
 “ベックフィールド”  
 氏 名 ジェームス・フランク・ウィルソン・レイ  
 住 所 英属ロータリー州ヘロゲート、  
 テーナル・ドライブ 40番  
 氏 名 ビーター・フレデリック・ジャクソン

3. 特許出願人

住 所 英属ロンドン市エス・ダブリュー 15  
 ミルバンク、イムペリアル・ケミカル・ハウス  
 (番地なし)  
 名称(961) イムペリアル・ケミカル・インダストリス・  
 リミテッド  
 代表者 エイ・エイ・ミース  
 国 籍 英 国

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル205号室  
 住 所 東京(220) 6041番(大代店)  
 氏 名 (2770) 齊藤士 田 茂 三 (外2名)  
 46 P25770

庁内整理番号

6437 45  
 6417 43  
 6417 43

⑥ 日本分類

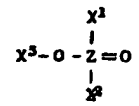
26 D6  
 16 C61  
 16 C613

1. 【発明の名称】

ポリエステル類の製造法

2. 【特許請求の範囲】

(1) 芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと  
 2価アルコールとを含む混合物のエステル交換反  
 応および(2)生成した該芳香族ジカルボン酸のビス  
 (2価アルコール)エステルのその後に続く重合  
 反応による2段階であつて、該2段階反応はいず  
 れも触媒物を含めて制酸性アニオンを含有する金  
 属塩と式



(式中、X<sup>1</sup>は-Rまたは-OR、X<sup>2</sup>はH、X<sup>3</sup>はH  
 またはRであり、Rは1個の炭化水素基または炭化

化水素基の置換基を有するもので、Zは7より大き  
 き原子番号をもつ第V族の元素である)の化合  
 物との混合物からなる触媒系の存在下で行われる、  
 高分子ポリエステル類の2段階製造方法。

3. 【発明の詳細を説明】

本発明は芳香族ジカルボン酸および2価アル  
 コール類の高分子ポリエステル類の製造に関する  
 ものである。

芳香族ジカルボン酸および2価アルコール類  
 の高分子ポリエステル類は、物理的および化学的  
 性質の適しい組合せをもつたフィルム膜、繊維  
 膜および成形品に製することができ有用な熱  
 可塑性材料であることが知られている。そのよう  
 なポリエステル類の例としては、例えば、テレフ  
 タル酸または1,2-ジ(パーカルボキシ)エノキ

シ)エタンおよびエチレンジリコールまたはブテン-1,4-ジオールまたは1,4-ジヒドロキシノタルシクロヘキサンから製造されるポリエステル類がある。これらポリエステル類の製造のために多数の方法が知られたが、しかし一般にこれらの方法は、脂肪族ジカルボン酸のビス(2価アルコール)エステルの生成およびこの中間物の高分子ポリエステルへの重合を経て進行し、その間減圧下溶解状態で加熱することにより2価アルコールの損失をともなう。或ビスエステルは通常脂肪族ジカルボン酸のジアルキルエステルと2価アルコールとの反応(一般にエステル交換反応とよばれる)により生成される。

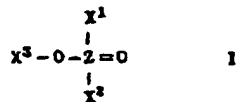
該エステル交換方法および重合による高分子ポリエステルへの製造の両方とも、一般に金属

(3)

のビス(2価アルコール)エステルからなることが好ましい。

本発明によれば、(1)脂肪族ジカルボン酸のジアルキルエステルと2価アルコールを含む混合物のエステル交換および因生成した脂肪族ジカルボン酸のビス(2価アルコール)エステルのその後続く重合による高分子ポリエステル類製造の2段階において、該2段階は両方とも、酸化物を含めて弱酸性アニオンを含有する金属塩と

式I



(式I中、 $X^1$ は $-R$ または $-OR$ 、 $X^2$ は $R$ で $X^2$ は $R$ または $R$ であり、 $R$ は1個の炭化水素基または炭化水素基の置換基である)の化合物との

(5)

図48-5395 (3)

類またはそれらの同族体である触媒の使用により促進することができる。大抵のあり得る方法では、エステル交換と重合に対して異なった触媒が使用されている。本発明者らは本発明に従って、初めの該エステル交換反応に対しておよびその後続く重合に対して単一の触媒を使用する方法を提供する。

通常、該重合可能な材料は、実質上専ら1個またはそれ以上の芳香族ジカルボン酸のビス(2価アルコール)エステル類からなることが好ましい。しかしながら少量の他の重合可能な材料の存在は、所望ならば、例えば染色性を改善するために、許容されるであろう。通常、該重合可能な混合物の少なくとも85モル%、好ましくは少なくとも95モル%は芳香族ジカルボン酸

(4)

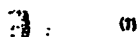
混合物からなる触媒系の存在下で行われる。

Rの好ましい例は、アルキルがシクロアルキルを含む場合のアルキル、アルカール基である。好ましくはRは、例えばメチル、エチル、プロピル異性体、ブチル異性体、ヘキシル、シクロヘキシル、オクタールおよびベンジルにけるように1~8個の炭素原子をもつ。しかしながら、Rは8個以下の炭素原子を含むことが好ましい一方、Rに例えばデシル、ドデシルおよびナフチルにけるように8個より多い炭素原子が存在することが許されないわけではない。Rにける水素原子の1個またはそれ以上が、所望ならば、他の1個の炭素原子または基、例えばヘリド、 $-NR'R''$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOR'$ 、 $-COOR'$ 、 $-COR'$ 、 $-OR'$ 、 $-SO_2OR'$ または $-OSO_2R'$ (この場合R'および

(6)

R<sup>2</sup>のなかには水素または、例えば1〜6個の炭素原子をもつ1個の炭化水素基である)によつて置換されていてもよい。もし該触媒が触媒組合可能な化合物と反応することを避ける必要ならば、炭素数の置換された基(たとえばつても)にはフエレチノフ水素がないことが好ましい。Zは7より大きな原子番号をもつ第V族元素である。好ましくはZは銅または、程度は劣るが、鉛であるが、しかし第V族の銅または鉛より重い元素の使用も許されるわけではない。

非常に適当な銅化合物は、炭素数のアルキル基(同一または異つていてもよい)が1〜6個、好ましくは1または2個の炭素原子を含むジアルキルアルキル銅エステル類である。ジノタルメ



本発明に従つて、これらの触媒を、主としてまたは完全に芳香族ジカルボン酸のビス(2個アルコール)エステル類からなる触媒組合可能な化合物の高分子ポリマーの製造を促進するために使用することができる。

本発明は特にポリエステル類の製造に応用することができ、その場合芳香族ジカルボン酸は少なくとも80モルセントレフタル酸であるが他の芳香族ジカルボン酸もまた使用することができる。他の芳香族ジカルボン酸の例は、イソフタル酸および例えば式



(式2中、Aは置換基または反応条件下では不活性である2個の原子もしくは基である)によつて表わされる二族ジカルボン酸を含む。

(8)

特開 昭45-5395 公

ナル銅エステルが好ましい。

該金属塩類における好ましい金属類は、亜鉛( $Zn^{2+}$ )、マンガン( $Mn^{2+}$ および $Mn^{3+}$ )、ランタン( $La^{3+}$ )、カルシウム( $Ca^{2+}$ )、カドミウム( $Cd^{2+}$ )およびアルミニウム( $Al^{3+}$ )である。

好ましい塩類は、有機酸類またはアモナルアセトンのようなエノール化できるβ-ジケトン類のアニオン類を含む。酢酸亜鉛のような亜鉛の脂肪族塩類が特に好ましい。

本発明者らは特に、酢酸亜鉛とジノタルメタル銅塩類との組合せは、触媒系の各成分が原料である芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルの0.05重量より少ない量で、該反応に触媒作用をおよぼすことができ、程度が高くかつ異変度の低いポリエステル類を与えることを発見した。

(9)

使用できる2個アルコール類の例としては、α-β-リノテングリコール類、特に構造式  $HO(CH_2)_xOH$  (式中、xは2〜10)をもつグリコール類、分枝脂肪族ジオール類例えば3,5-トリメチルヘキサン-1,6-ジオールおよびネオペンタグリコール、ならびに環状式ジオール類例えば1,4-ジ(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンおよび2,2,4,4-テトラヒドロシクロブタン-1,3-ジオールがある。エチレングリコールおよびブタンジオールが好ましく、特に前者が好ましい。

使用される触媒の量は、テレフタル酸ジノタルエステルの重量(または、もし他の酸類が用いられるならば、その当量)に対する金属塩の重量に基づき計算すると、0.0001〜1.0の範囲内、

10

好ましくは0.005~0.2gである。添加される第Ⅴ金属化合物の量は好ましくは該金属塩とのモル比で1:1~2:1である。

該触媒をこれらの濃度で使用すると迅速な反応を達成することができる。さらに、本発明の多数の触媒を使用した場合の縮合ポリエステル類の透明度は、例えば酢酸金属塩類のみおよび金属酸化物類に基づいたありまじりの触媒系を使用する多数の方法から得られた高分子量ポリエステル類の透明度よりも良好であることが観察された。所望をらばさらに大量の該触媒を使用できるが、得られる反応速度における何らかのそれ以上の利益は該ポリエステル生成品における灰色により相殺されるかもしれない。

ありまじりの反応条件を、該ビスグリコールエ



81

#### 実施例 1

重合装置は、真空切換口、真空注入口、かくはん機、反応材料を仕込むための設備および揮発性副産物を除去するための設備をもつた金属製重合器からなつたものである。

該装置に窒素ガスを導入して装置のすべての空気を除去し、ついで窒素ガスのふん囲気のもと100部のテフタル酸ジメチル、71部のエタレンジリコール、0.015部の酢酸二水素および0.017部のジメチルメチル縮合エステルを仕込んだ。該混合物を200℃に加熱し、該メタノールの蒸気が止まるまで同温度に保持した。所要時間はほぼ1時間20分であつた。ついで0.5部の二酸化チタンを添加し、温度を280℃に昇温した。それから装置内の圧力を30分以上を要して



82

#### 特開 昭46-5395 (6)

メチルまたはオリゴマーの製造および該ビスグリコールエステルまたはオリゴマーのその後に続く重合のために用いてもよく、また複数の他の付加物を、例えばつや消し、安定化、顔料着色および/または該高分子量ポリエステル生成品をさらに安定性するために、該複数の反応の前、中または後で含ませてもよい。

本発明をつぎの実施例によりさらに具体的に説明するが、実施例中「部」はすべて「重量部」を意味す。

揮度(L)および黄変(Y)は、サ・マニユフ・フタマラズ・エンジニアリング・アンド・エタイクメント・コーポレーションにより製作された微分調色計「カラーマスター (Colormaster)」を用いて決定した。



83

0.5mm Hgの絶対圧力に減圧し、加熱を280℃で1時間続けた。白色の重合反応生成物は、80部のポリマーを100mlの0-クロロフェノールに溶した溶液につき25℃で測定された結果によると1.626の相対粘度をもつていた。揮度=80.6。黄変度=17。

#### 実施例 2

実施例1の方法を繰り返したが、しかし酢酸エステルを0.037部の酢酸マンガンド水塩に代えたジメチルメチル縮合エステルの使用量を0.038部に増加した。0.5mm Hg絶対圧力のもと280℃での加熱を1時間15分間行なつた。白色の重合反応生成物は、80部のポリマーを100mlの0-クロロフェノールに溶した溶液につき25℃で測定された結果によると1.665の相対粘度を



84

もつていた。厚度=0.3。食度=20。

#### 実施例 3

実施例1の方法を繰り返したが、しかし酢酸重合の量を0.028部に加えたジメチルメチル銅エステルを0.019部のジエチルエチル銅エステルに代えた。0.5mm Hg 絶対圧力のもと280℃での加熱を49分間行なつた。白色の重合反応生成物は、0.07のポリマーを100mlのロータロフエノールに溶した溶液につき25℃で測定された結果によると14.65の相対粘度をもつていた。厚度=0.3。食度=20。

#### 実施例 4-22

本発明による種々の触媒を試験するため、つぎの装置の方法を用いた。

エステル交換は有効な装置をもつたガラス容

器内で行つた。テラフル酸ジメチルおよびエタレングリコールを盛るのふん筒気のもとで触媒器に該触媒とともに480:582:0.01-0.4部の比率で仕込んだ。触媒混合物を200℃に加熱し、該メチノールの蒸気が止るまで同温度に保持した。所要時間はほぼ2時間であつた。

2つの一般重合方法を用いた。方法Aに於いては、反応物の液面以下に浸せしめた垂直入口を具え、該垂直入口によりかくはんを行なうガラス製重合容器を用いた。真空切換口および耐腐蝕性材料のための緩衝管の設備もあつた。

方法Bに於いては、二重らせん金属かくはん機を具えたステンレススチール製オートクレーブを用いた。該ビス(エタレングリコール)エステルを該重合容器内に仕込んだ。

テラフル酸。

#### 実施例 4-9

1部のポリマーを方法Aにより0.015重量部(テラフル酸ジメチルに基づく)の酢酸重合二水塩と、種々の誘化化合物で製造した。結果を表にまとめる。

実施例 No.	誘 化 合 物	重合1モル当り誘化剤のモル数	IV	L	Y
4	$M_0(Ph)P(O)OM_0$	2	0.48	85	9
5	$M_0(Ph)P(O)OM_0$	1	0.46	86	5
6	$M_0(Ph)P(O)OH$	2	0.55	80	12
7	$M_0(Ph)P(O)OH$	1	0.55	78	14
8	$M_0P(O)OH$	2	0.55	78	15
9	$M_0P(O)OH$	1	0.57	84	8

A, B両方法に於いて、2.4部の二酸化チタンを、ついでもしつや潤滑ポリマーが所望ならば、この装置で加えた。それから温度を280℃に昇温した。該容器内の圧力をついで5分間以上を保持して0.5mm Hg 絶対圧力に減圧し、また加熱を該ガラス容器では285℃で3時間または該エステル容器では1 $\frac{1}{2}$ 時間続けた。該重合反応生成物をテラケイストローラーの上へ押し出し、該固有粘度(I, V.)ならびにしかよびY値(二酸化チタンを加えなかつた場合)を測定した。

固有粘度は、0-クロロフェノールに溶した1g濃度にて25℃で測定された相対粘度から決定した。

符号:  $M_0$ =メチル, Et=エチル,  $iPr$ =イソプロピル, Ph=フェニル, Ac=アセテート, Acac=アセ

#### 実施例 10-14

1部のポリマーを方法Aを用い0.025重量部



(テレフタル酸ジメチルに基づく)の酢酸マンガ  
ンと、種々の磷化合物で製造した。結果を次表に  
まとめる。

実施例 No.	磷化合物	マンガ1モル 当り磷のモル数	IV	L	Y
10	$(EtO)_2P(O)Me$	2	0.56	89	12
11	$(iPrO)_2P(O)Me$	1	0.48	81	21
12	$Me(Pn)_2P(O)OMe$	2	0.45	84	8
13	$Me(Pn)_2P(O)OMe$	1	0.56	86	12
14	$Me_2P(O)OH$	1	0.55	86	13

#### 実施例 14-19

1組のポリマー膜を方法Bを用い0.015重量  
多(テレフタル酸ジメチルに基づく)の酢酸亜鉛  
と水と、種々の磷化合物で製造した。結果を次  
表にまとめる。

実施例 No.	磷化合物	金属化合物	DMTC に基づく金 属塩の 重量多	金属1モ ル当り磷 化合物の モル数	E. I. (エポキシ 交換) 時間分	IV
20	$Me_2P(O)OH$	$Ac(Ac)_3$	0.036	3	1080	0.72
21	$(EtO)_2P(O)Et$	$Li(Ac)_3$	0.022	3	120	0.73
22	"	$OM(Ac)_2 \cdot 2H_2O$	0.023	2	150	0.80

#### 実施例 25

ポリマーを方法Bを用い0.015重量多(テレ  
フタル酸ジメチルに基づく)の酢酸亜鉛と水と、  
五価塩1モル当り2モルの五価ジメチルで製造し  
た。0.72の固有粘度をもつ白色ポリマーを得た。

特許出願人 イムペリアル・ケミカル・インダストリス・  
リミテッド

代理人 弁理士 島 崎 三  
代理人 弁理士 池 本 光 一  
代理人 弁理士 宮 崎 賢 次

#### 附 図48-5595 (a)

実施例 No.	磷化合物	五価1モル当り 磷のモル数	IV	色
15	$Me_2P(O)OH$	1	0.79	白
16	$Ph_2P(O)OH$	2	0.76	"
17	$(EtO)_2P(O)Et$	2	0.76	"
18	$(EtO)_2P(O)CH_2Ph$	2	0.70	"
19	$MePh_2P(O)OMe$	2	0.62	"

\* 0.055多酸化亜鉛により代えられた酢酸  
亜鉛

#### 実施例 20-22

1組のポリマー膜を方法Bを用い種々の量の金  
属酢酸と、種々の磷化合物で製造した。エステル  
交換を完了する所要時間は、しかしながら、  
変化した、そして該時間を下表に示す。すべての  
場合、0.5多の二酸化チタンをつや消し剤として  
加えた。

#### 4. 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 新大手町ビル204号室

氏 名 (6368) 弁理士 池 本 光 一

住 所 同 所

氏 名 (6804) 弁理士 宮 崎 賢 次

#### 5. 添付書類の目録

- (1) 委任状及訳文 各1通
- (2) 優先権証明書及訳文 各1通(通つて補光)
- (3) 明 細 書 1通

手 続 補 正 書

昭和46年7月22日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1. 事件の名称

昭和46年特許第15776号

2. 発明の名称

ポリエステル類の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 出 願 人

住 所

(711)イムペリアル ケミカル インドストリス リミテド

4. 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新大手町ビル706号室

氏 名 (マフア) 井 土 武 久 三

5. 補正の対象

明細書の(発明の詳細な説明)欄

6. 補正の内容

別紙の通り

特開 昭46-5395 (7)

6. 補正の内容

明細書中下記の箇所を補正する

頁	行	原文	訂正文
8	11	硫酸塩	硫酸エステル
12	14	付加物	添加物
13	9	酢酸二水塩	酢酸二水和物
14	9	四水塩	四水和物
17	8	炭化有	炭有
18	5	二水塩	二水和物
19	下から2	二水塩	二水和物
21	下から8	二水塩	二水和物

以 上

英 国 特 許 局

ロンドン市サウザンブトン・  
ビルディングス 25番

1970年の特許及び意匠法第62条第3項の規定に基づき  
貴国特許局により会計検査院長官に代つて証明者に署名し、そ  
れを履行することを認められた事務官として下記署名の私は、  
添付書類は1970年4月22日イムペリアル・ケミカル・  
インドストリス・リミテッドによりなされた1970年英  
19286号の特許出願と共に提出された証明書類の真の写  
しであることをここに証明します。

1971年6月10日確証す。

シー・エルナー (署名)